

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-265992

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 08-077013

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 29.03.1996

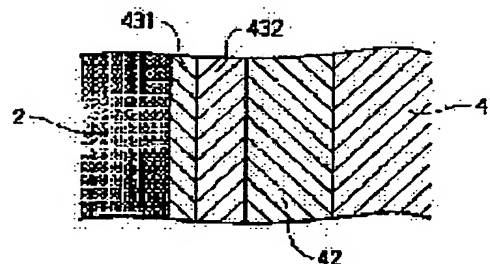
(72)Inventor : HIRANO SHINICHI  
FUJIKAWA FUTOSHI

## (54) ELECTRODE STRUCTURE FOR FUEL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrode structure for a fuel cell, which can make a power generation efficiency effective, and is costwise favorable in a solid polymer type fuel cell.

SOLUTION: As for a second catalyst layer 432, PTFE dispersion solution of 80mg with a weight ratio of 55% is adjusted to the same solution of 79mg by coordinating carbon black carrying platinum with a weight ratio of 20% so as to be mixed with pure water of 40ml and isopropanol of 40ml, so that the mixture is dispersed by the use of an ultrasonic cleaner. As for a first catalyst layer 431, carbon black of 40mg, carrying platinum with a weight ratio of 40%, is mixed with the PTFE dispersion solution of 29mg so as to allow dispersion solution to be regulated. After an anode side pole joining body and a cathode side pole joining body have been formed, let the cathode side pole joining body and the anode side pole joining body be faced to each other in such a way that respective catalyst layer sides are faced to each other, and a solid polymer electrolytic film is interposed between the aforesaid layers so as to be jointed together. They are then fixed using a press jig so as to be formed into a solid polymer electrolytic film pole joining body by hot pressing them using pressure of roughly 25kgf/cm<sup>2</sup> per unit area of the pole joining body at the temperature of around 155° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265992

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	M
	4/92			
	8/10			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-77013

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 平野 伸一

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 藤川 太

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

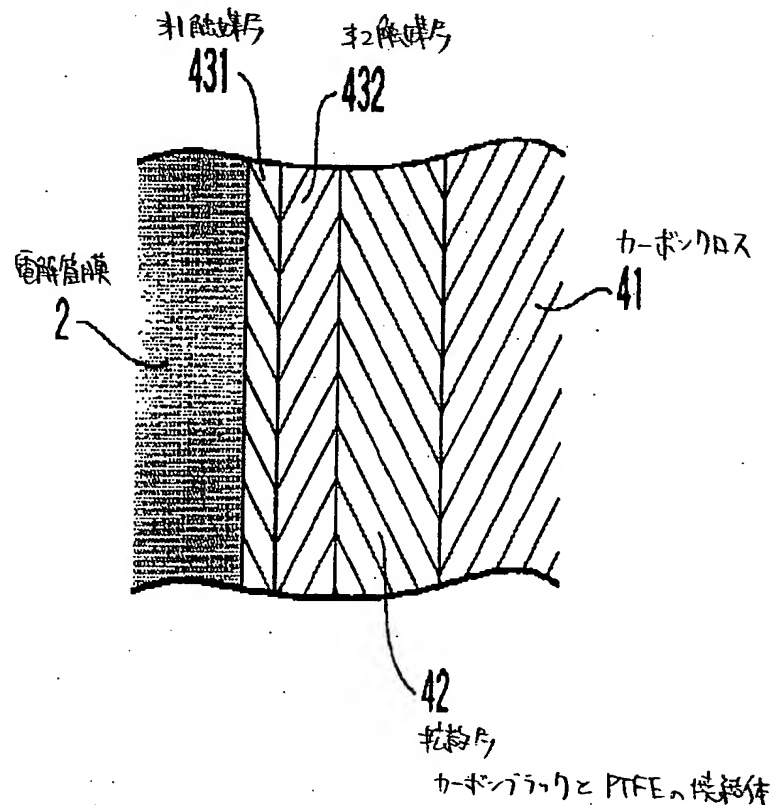
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池の電極構造

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池において、発電効率を有効にすることができ、しかもコスト的にも有利な燃料電池の電極構造を提供する。

【解決手段】 第2触媒層432については、重量比20パーセントの白金を担持したカーボンブラックを80mg、重量比55%のPTFE分散溶液 (TEFLON FEP120-J) を79mgとを調製し、これを純水40mlおよびイソプロパノール40mlと混合し超音波洗浄器を用いて分散させた。第1触媒層431については、40%の白金を担持したカーボンブラックを40mgおよびPTFE分散溶液 (TEFLON FEP120-J) 29mgを混合して分散溶液を調製した。アノード側電極接合体およびカソード側電極接合体を構成した後、カソード側電極接合体およびアノード側電極接合体をそれぞれ触媒層側が対面する姿勢で向き合わせ、その間に固体高分子電解質膜を挟んで接合した。そして、プレス治具を用いて固定し、約155℃の温度で電極接合体の単位面積当たり約25kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより固体高分子電解質膜電極接合体を製造した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質膜を有し該電解質膜の両側に配置される触媒電極とを備えた燃料電池の電極構造において、前記触媒電極における触媒物質の密度が、上記電解質膜との界面近傍において極大値を有することを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項2】請求項1において、前記触媒電極が触媒物質の密度の異なる複数の触媒電極層を積層して構成されていることを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項3】請求項2において、電解質膜との界面から離れた触媒電極層ほど厚くなっていることを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項4】請求項1または請求項2において、触媒電極のイオン伝導体、触媒物質及び反応ガスとからなる三界相反応領域におけるイオン伝導体の密度を電解質膜との界面近傍において極大値を有することを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項5】請求項1において、前記触媒物質が白金、または白金合金であって、該触媒物質の密度は、触媒担持体に対して10～60重量%の範囲であることを特徴とする燃料電池の電極構造。

【請求項6】請求項1ないし請求項5のいずれかにおいて、前記電解質膜が固体高分子電解質膜であることを特徴とする燃料電池の電極構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解質膜型燃料電池の電極の構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は電解質を介しての酸化還元反応に基づく電力をさまざまな用途に利用しようとするものであって、このために電解質の両側に電極を配し反応ガスを供給するとともに、電力を回収できるように構成している。燃料電池の1つの形態として固体高分子型燃料電池が知られている。固体高分子型燃料電池は、一般的に、水素イオン導電性の固体高分子を白金触媒を担持したカーボン電極で挟み込んで構成される発電素子すなわち固体高分子—電極接合体及び反応ガスを供給するためのガス通路溝が設けられ、発電素子を両側から支持するガス分離部材とを積層した構造を有する。そして、一方の電極に燃料ガスを供給し、他方の電極に酸化剤ガスを供給して、燃料ガスと酸素の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することによって電気エネルギーを抽出するようになっている。固体高分子型燃料電池において、水素と酸素による電気化学反応が生じると電極間に電流が発生するとともに、カソード側に水が生成する。そして、固体高分子型燃料電池においては、他の燃料電池と比較して動作温度が約80℃と比較的低温であるために、可搬型の電源、特に電気自動車用のパワーソースに適している。

【0003】しかし、自動車用として用いる場合には、燃料である水素ガスは、可搬型のタンク又は可搬型の改質装置等により自動車で確保する必要がある。一方、酸化剤ガスとしては、システムの軽量化、コスト面等の理由から空気が使用される。この場合、純酸素に比較して酸素分圧が約1/5と低下するので、燃料電池の反応の中で酸素還元反応速度及び物質移動の問題が生じる。この問題に対して、一般的には、空気を圧縮して燃料電池に供給する方法が取られる。しかし、この場合、空気圧縮装置を駆動するためのエネルギーを消費するために、その分、燃料電池全体のエネルギー効率は低下することに注意すべきである。このような事情に鑑み、低酸素分圧下でも高いエネルギー効率を達成するために、さまざまな手法が提案されている。たとえば、触媒物質(80℃程度の低温状態で活性を有するのは通常は白金触媒である)を微粒化させることによって触媒活性を向上させること、触媒物質密度を増加すること、触媒担持カーボンを増加すること等が提案されている。触媒活性を向上させることによって酸素還元反応速度を改善することができ、したがって燃料電池の性能を改善することができる。

【0004】しかし、上記のような方法で触媒活性を向上させることは酸素還元反応速度を高めることには寄与するものの、物質の移動抵抗を増大させる結果となるという問題がある。また、別の問題として比較的低温状態において触媒活性を有する白金系触媒は高価であるので、その使用量を抑えつつ燃料電池の性能改善を図ることができるのがコスト的な観点から望ましい。特開平7-134993号公報には、カソード電極側で発生する生成水を効率的に除去することによって燃料電池の性能を向上させるようにした技術が開示されている。上記公報に開示された燃料電池は、固体高分子からなる電解質膜とこの電解質膜の両側に配置した燃料極と空気極とを備えている。そして、上記燃料極と空気極は、電解質膜面に面接して配置された触媒層とその反対側に配置されたガス拡散層を有しており、空気極のガス拡散層には、触媒層側ほど疎水性が高くなるように疎水性の傾斜が設けられ、燃料極のガス拡散層には、触媒層側ほど疎水性が低くなるように疎水性の傾斜が設けられている。この開示された燃料電池においては、上記の構成により燃料極側では、燃料極側電解質の水素イオンとともに移動して減少する水を補充でき、電解質の含水率の低下を抑制できるとともに、空気極側では、触媒層での水のフラディングによるガス拡散疎外が起こりにくくなって電池性能を改善できると記載されている。

## 【0005】

【解決しようとする課題】上記特開平7-134993号に開示される燃料電池は、電極のアノード側またはカソード側の水分の供給及び排除を効果的に制御する構造を提供するものであって、いわば物質移動の面から電池

性能を改善しようとするものである。この構成では、1面的には一定の効果を奏することができるものの、上記したような触媒活性及び物質移動の問題の両方の要因を総合的に勘案したものではなく、電池性能改善効果において一定の限界性を有するものである。本発明は、以上のような事情に鑑みて構成されたもので、上記特開平7-34993号公報等に開示される公知のものとは異なる手法によって、性能を改善することができ、しかもコスト的にも有利な燃料電池の電極構造を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は以下のように構成される。すなわち、本発明は電解質膜を有し該電解質膜の両側に配置される触媒電極とを備えた燃料電池の電極構造において、前記触媒電極における触媒物質の密度が、上記電解質膜との界面近傍において極大値を有することを特徴とする燃料電池の電極構造である。好ましい態様では、前記触媒電極が触媒物質の密度の異なる複数の触媒電極層を積層して構成される。この場合、好ましくは、電解質膜との界面から離れた触媒電極層ほど厚くなるように形成される。また、触媒電極のイオン伝導体、触媒物質及び反応ガスとからなる三界相反応領域におけるイオン伝導体の密度を電解質膜との界面近傍において極大値を有することが好ましい。前記触媒物質は白金、または白金合金であって、該触媒物質の密度は、触媒担持体に対して10～60重量%の範囲であるのが好ましい。触媒物質の含有量が低すぎると、所望の触媒活性を得ることが困難となり、重量比が多すぎる場合には白金量に見合った活性が得られずコスト的に不利となる。発明者らの経験では触媒物質の含有量が担持体に対して約60重量%を越える場合には、良好な触媒分散状態を得ることはできず、性能面での改善が期待できない。また、前記電解質膜は固体高分子電解質膜であることが好ましい。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】燃料電池の電極反応は、電解質膜の両側の触媒層の内部で生じ、その反応が活発であるほど燃料電池から取り出すことができるエネルギーは増大する。すなわち、燃料電池の性能は向上する。しかし、上記電極反応によって生じる電流は、触媒層の厚さ方向に一様ではなく、電解質膜の界面に近い位置ほど活発であり、界面から離れるにしたがって、反応活性は低下する。本発明はこのような燃料電池における電極反応現象の実態に着目してなされたものであって、電極反応の最も活発に生じる電解質膜界面近傍の触媒層領域においてより活発な反応を促すように構成するものである。すなわち、触媒層の電解質膜近傍においては、電極反応が促進される環境を作るために触媒物質密度を高めるとともに、これに対応してイオン伝導体密度を高めることによってこの領域での高い反応活性を維持し、かつ電解質膜

界面から離れるにしたがって、両物質の密度を低下させることによって触媒層における物質移動抵抗を極力少なくしている。すなわち、電解質膜から離れるにしたがって、触媒物質密度及びイオン伝導体密度を減少させることによって、物質移動抵抗を低下させることができる。さらに、別の観点において、イオン伝導体密度の減少によってカソード側の電極反応によって発生する水分の拡散性を向上させることができる。

【0008】本発明の上記構成によってアノード側から電解質膜を介して移動してきたプロトンすなわち $H^+$ とアノード電極において集電されて外部仕事をして外部回路を經由してカソード電極に供給される電子とのカソード側における結合を最も効率的に行わせることができるものである。すなわち本発明によって酸化還元反応速度を高く維持することができるとともに、燃料電池の電解質膜及びその両側に配置される触媒層、拡散層を通じての物質移動抵抗を極力低く抑えることができるものである。触媒物質は、代表的には白金または白金合金(Pt/Cr, Pt/Co, Pt/Rh, Pt/Ni)等であり、塩還元法などで導電性と耐腐食性を有するカーボンブラックを担持体として上記触媒物質を担持させたものを使用する。触媒物質密度は触媒物質と担持体との重量比を変化させることによって調節する。また、上記のイオン伝導体としてはスルホン酸基を有するフッ素樹脂などがあげられる。

#### 【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(本発明の実施例にかかる固体高分子電解質膜電極接合体)

#### 全体構造

図1には、本発明の1実施例にかかる単一の固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池の断面の概略が示されている。本例の燃料電池1は中央に固体高分子電解質膜2を備えその一方の側に燃料としての水素が供給される酸化電極すなわちアノード電極3、他方の側に還元反応用の酸素源としての空気が供給される還元電極すなわちカソード電極4を備える基本構造になっている。アノード電極3は、カーボクロス31、その内側に拡散層32さらにその内側に触媒層33を積層して接合することによって構成されている。そして、アノード電極3の外側には、ガスの分離及び発電した電力の集電機能を有する溝付ガス分離板30が設けられている。そして、アノード電極3と溝付ガス分離板30とでアノード電極側接合体が構成される。

【0010】溝付ガス分離板30は、内部を燃料ガスである水素ガスがプロトン $H^+$ を電解質膜側に供給しつつ流通するアノードガス通路34を画成するための溝を備えている。カーボクロス31の拡散層32との面接触部は、水素分子から発生する電子を集電する集電部を構成する。カソード電極側も同様な構成になっており、カーボクロス41、拡散層42、触媒層43の積層接合

構造を有する。そしてカーボクロス41の外側には溝付ガス分離板40を備えており、酸素ガスが外部に漏れ出ないようにまた、カーボクロス表面を屈曲しつつ延びる溝をガスがショートパスしないように分離を行なう役割をもつ。そして、溝付ガス分離板40は、電解質膜側からのプロトン $H^+$ と接触して水を生成する酸素を流通させるカソードガス通路44を画成する約1mm程度の深さを有する溝を有している。そして、カソード電極4と溝付ガス分離板40とでカソード側電極接合体が構成される。

【0011】上記構成によって図1に概念的に示すようにアノード側から電解質膜2を介して移動してきたプロトンすなわち $H^+$ とアノード電極3において集電されて外部仕事をして外部回路を経由してカソード電極4に供給される電子とのカソード電極側で結合される。すなわちアノード電極側では、水素分子が電子を奪われることによってプロトン $H^+$ が発生し、カソード電極側では、電解質膜2を介して伝導されたプロトン $H^+$ と外部負荷を有する外部回路からの電子とカソードガス通路から供給される酸素分子とが反応して水分子が生成する。カソード電極4の中間の電解質膜2から各電極3、4に至る積層状態の詳細が図2に示されており、電解質膜2の外側には触媒層が第1触媒層431、第2触媒層432の2層が隣接接合状態で設けられている。そして、その外側に拡散層42が設けられ、さらにその外側にカーボクロス41が接合されて電極が構成される。なお、その外側に上記のように溝付ガス分離板40が接合されて全体の接合体が構成される。

#### カーボクロス

カーボクロス31、41は、固体高分子電解質膜電極接合体において、溝付ガス分離板30、40のすぐ内側に配置される電極部分の基層を成す部分であって、基本的に上記のアノード電極反応、カソード電極反応にかかる電子の移動を担う集電部材としての役割を持つ。さらに、各電極3、4における物質移動、特にアノードガス、カソードガスをイオン伝導体、触媒物質及び反応ガスとからなる三界相反応領域に対して効果的に供給することができるようになっており、およびカソード電極4において発生する水分の排出を効果的に行うことができるようになっており、ことが望ましい。

【0012】本例においては、アノード側カーボクロス31およびカソード側カーボクロス41はいずれもカーボン繊維を織って構成されるカーボクロスを用いる。本例において電極として使用されるカーボクロスは米国E-T-E-K社製の商品名：“A” Clothであり、重量は、 $116\text{ g/m}^2$ 、厚さは、 $0.35\text{ mm}$ である。本例の電極を構成するに当たってフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという））分散溶液（約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒径のPTFEが54～55重量パーセント含まれており、所定量の界面活性剤と

もに安定分散している（三井・デュポンフロケミカル（株）から商品名TEFLON FEP120-Jとして提供されている）によってカーボクロスの表面処理を行い撥水性を付与した。このカーボクロスの撥水処理は、PTFEを界面活性剤とともに分散させた溶液を49wtパーセントに希釈した溶液中に上記カーボクロスを5分間浸した後濾紙で余分な溶液を拭き取り、その後、窒素雰囲気中の電気炉中で温度 $340^\circ\text{C}$ で1時間PTFEを焼結させた。

#### 拡散層

拡散層は、カーボクロスの内側に触媒層と接触するように設けられるものであって、電極と同様に触媒層に対し、および触媒層からの物質移動が効果的に行われるように機能する必要があるとともに、触媒層と電極との間に介在する媒体として集電機能を効果的に発揮するものでなければならない。

【0013】本例では、拡散層は、カーボンブラックとPTFEとの焼結体として構成されている。両者の重量比は、(6:4)であり、その単位面積当たりの密度は、それぞれ $2.4\text{ mg}$ 、 $1.6\text{ mg}$ である。なお、カーボンブラックとしては、Cabot Corporationから提供されている商標名Vulcan XC-72（表面積 $250\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いた。

#### 拡散層の製造

- 9 カーボンブラック $315\text{ mg}$ と上記市販のPTFE分散溶液 $389\text{ mg}$ を $40\text{ ml}$ の純水および $40\text{ ml}$ のイソプロパノールとともに混合し、超音波洗浄器を用いて分散させた。この分散調製液を上記の電極として撥水処理したカーボクロス上にスプレーを用いドライヤーを用いて乾燥させながら吹きつけた。上記分散溶液がカーボクロス上に付着する率は5～30%である。吹きつけ完了後、約 $50\text{ kg}$ のローラーによって拡散層を形成したカーボクロスを約 $0.2\sim 0.5\text{ mm}$ の厚さに圧縮した。次に、上記の窒素雰囲気中の電気炉中で約 $300^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ で約1時間PTFEを焼結させることによってのカーボクロス上に拡散層を形成した。

#### 【0014】触媒層

（カソード電極側）本例では、カソード電極側の触媒層は2層から構成されており、電解質膜側の第1触媒層は、本例では、ほぼ $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、その外側に隣接する拡散層側の第2触媒層は、は $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに仕上げられている。触媒としては、上記カーボンブラック（Vulcan XC-72）に白金を担持させたものを用いた。しかし、触媒金属である白金の密度は第1触媒層の方が高く白金/カーボン比で第1触媒層は40パーセントPt/C（重量パーセント）、第2触媒層は20パーセントPt/C（重量パーセント）である。なお白金の平均粒径は約 $2.5\text{ nm}$ である。各触媒層の組成は、図3に示す通りである。なお、図3において、Nafionは、デュポン社から提供される電解質膜の商品名ポリマー含有液であ

り、そのポリマーの構造は、図4に示すAciplex-S(1004)と同様のものである。このポリマー含有液Nafionは、水とエタノールを等量混合した溶液中に所定量のポリマーを分散させたものである。本例では、ポリマーの濃度は、5wtパーセントのものを使用している。カソード電極側の触媒層の製造について説明する。触媒層を形成するに当たってまず、所定量の原料を含む分散溶液を調製する。第2触媒層432については、重量比20パーセントの白金を担持したカーボンブラックを160mg、重量比55%のPTFE分散溶液 (TEFLON FEP120-J) を158mgとを調製し、これを純水40mlおよびイソプロパノール40mlと混合し超音波洗浄器を用いて分散させた。第1触媒層431については、40%の白金を担持したカーボンブラックを40mgおよびPTFE分散溶液 (TEFLON FEP120-J) 29mgを混合して分散溶液を調製する。上記PTFE分散溶液中においては約0.2 $\mu$ m程度の粒径のPTFEが54~55重量パーセント含まれており、所定量の界面活性剤とともに安定分散している。

【0015】つぎに、上記で調製した2種類の触媒層用の分散溶液の内、先ず第2触媒層用の分散溶液をスプレーを用いて上記の拡散層を形成した半製品の拡散層の面上に吹きつけて、第2触媒層432を形成した。そして、上記拡散層形成の場合と同様に、窒素雰囲気電気炉中でPTFEのガラス転移温度付近 (約300~350℃) でPTFEの焼結処理を約1時間かけて行った。次に同様な要領で、白金密度のやや高い第1触媒層用分散溶液を上記で形成した第2触媒層431の表面にスプレーを用いて吹きつけ、裏側触媒層用の分散溶液を塗布した。次に同様な拡散層、第2触媒層と同様な要領で焼結処理を行って、第2触媒層432の上に第1触媒層431を形成した。次に上記のようにして形成したカーボンクロス41、このカーボンクロス41上の拡散層42、拡散層上の第2、第1各触媒層432、431からなる固体高分子電解質膜電極接合体半製品の第1触媒層431の表面上から上記の高分子電解質溶液Nafionを塗布する。本例では、Nafionを適当なブラシに浸漬してNafionを含ませて第1触媒層431の表面に塗布した。塗布量は約0.6mg/cm<sup>2</sup>であった。

(アノード電極側) 本例のアノード電極側の触媒層は触媒密度を均一とした単一層から構成されている。そして、上記のカーボンブラック (Vulcan XC-72) に白金を担持したもの (20%Pt/C、平均白金粒径2.5nm) を0.4mg/cm<sup>2</sup>となるように触媒層を上記カソード側の触媒層を形成する手法と同じ要領で、分散液の拡散層表面への吹きつけおよびその後のPTFEの焼結処理を行なうことによって形成した。この場合、カーボンブラックの量は、触媒層、拡散層あわせて約4.0mg/cm<sup>2</sup>程度となるように調製した。そして、溝付ガス分離板30を除くアノード側電極接合体全体として

約0.35mm程度とした。

#### 【0016】電解質膜

固体高分子電解質膜は、無孔性の高分子材料であって、フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン (以下PTFEという)) から構成することができる。本例の電解質膜は、旭化成 (株) から提供される商品名: Aciplex-S (1004) である。その厚さは、約2~6mil (約50~150 $\mu$ m) 程度である。この化学構造は、図4に示す通りである。上記したように固体高分子型燃料電池における基本的な動作によれば、アノード電極で燃料ガスである水素から電子が奪われる反応が生じ、これによって電子と水素イオン (プロトンH<sup>+</sup>) が発生し、電子は負荷を通り、一方プロトンH<sup>+</sup>は、電解質膜中を伝導してカソード電極に到達する。カソード電極において、プロトンH<sup>+</sup>は、酸素の反応することによって反応水を生成する。すなわち、電解質膜は上記の基本動作から明らかなようにプロトンH<sup>+</sup>をカソード側に伝導する役割を果たすとともに、未反応水素ガスが分子状態でカソード側に進入することを防止する役割を持つものである。なおプロトンH<sup>+</sup>が電解質膜中をカソード側に向かって移動する場合には水分子を伴って移動するので、電解質膜は、このための水分子を保有する水分子保有機能も有していなければならない。また、イオン伝導体基 (本例ではスルホン酸基) を有する電解質膜では単位重量当たりのスルホン酸基の重量の比すなわちスルホン酸基当量は、約500~1500 (g/eq) でことが好ましい。電解質膜は、(1) プロトンH<sup>+</sup>の伝導機能、

(2) アノードガス通路の水素ガスとカソードガス通路の酸素ガス (空気) とを隔離するためのセパレーション機能、および(3) 所定の保水機能を有する必要があるこの条件を満たすものであれば、任意のものを使用することができる。電解質膜のアノード側にはアノード側触媒層、カソード側にはカソード側触媒層が形成される。

#### 【0017】電極接合体の形成

上記のようにしてアノード側電極接合体およびカソード側電極接合体を構成した後、カソード側電極接合体およびアノード側電極接合体をそれぞれ触媒層側が対面する姿勢で向き合わせ、その間に固体高分子電解質膜を挟んで接合した。そして、プレス治具を用いて固定し、約155℃の温度で電極接合体の単位面積当たり約25kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより固体高分子電解質膜電極接合体を製造した。

【0018】(比較例にかかる固体高分子電解質膜電極接合体) 比較例の構成では、カソード側電極もアノード側電極と同様に単一の触媒層から構成した。触媒層を形成するために実施例と同様に分散溶液を調製した。この場合、白金担持カーボンブラック (Vulcan XC-72) は白金重量比Pt/C20パーセントを160mg、PTFE分散溶液 (FEP120-J) 158mgを用いて上記と同様に分散液を調製し、スプレーによる吹きつけによって触

媒層を形成した。なお、吹きつけによる分散液の付着率は吹きつけ量の15～20%である。その後同様に焼結処理を行なった。他の構成は、実施例と同じである。このようにして形成した実施例および比較例にかかる固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池による発電の実験を行った。その結果を図5に示す。図5に示す結果から明らかなように本発明の実施例にかかる燃料電池では、比較例にかかるものに比して発生電圧に関し、500mA/cm<sup>2</sup>において約25mV程度高くなることが判明した。このことは、燃料電池の発電効率が約60%から62%に向上することを意味するものである。単一の固体高分子電解質膜電極接合体からなる燃料電池構成におけるこの実験結果によれば、多数の積層構造から成る燃料電池においては発電効率の向上は顕著なものとなる。

【0019】なお、本例では、カソード電極側の触媒層を触媒密度が異なる2層によって構成したが、さらに多くの密度が異なる層を積層して構成することもできる。この場合、電解質膜側の触媒密度が高くなるように積層する。また、本例では、アノード電極は単一の均一な触媒密度を有する触媒層によって形成したが、かならずしもこのようにする必要はなく、カソード電極と同様に複数の触媒密度の異なる層を積層して構成することもできる。さらに、本例では、触媒密度の異なる層をそれぞれ積層することによって、触媒層を構成したが、触媒密度勾配が電解質膜側から拡散層側に向かって減少するよう

な構成であれば単一の層であってもよい。さらに、触媒層の製造において、上記のような触媒勾配が得られる手法であれば、スプレー、ブラシ塗布によらず薄い10～100μm程度の薄い層を形成するために、公知の任意の手段を用いることができる。

#### 【0020】

【発明の効果】上記したように、本発明では、固体高分子電解質膜燃料電池において、簡単な構成でしかも製造コストを増大させることなく、発電効率の向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例にかかる固体高分子型燃料電池の電極接合体の概略断面図、

【図2】図1の燃料電池の各層の積層状態を示す断面図

【図3】カソード側触媒層の組成を示すグラフ、

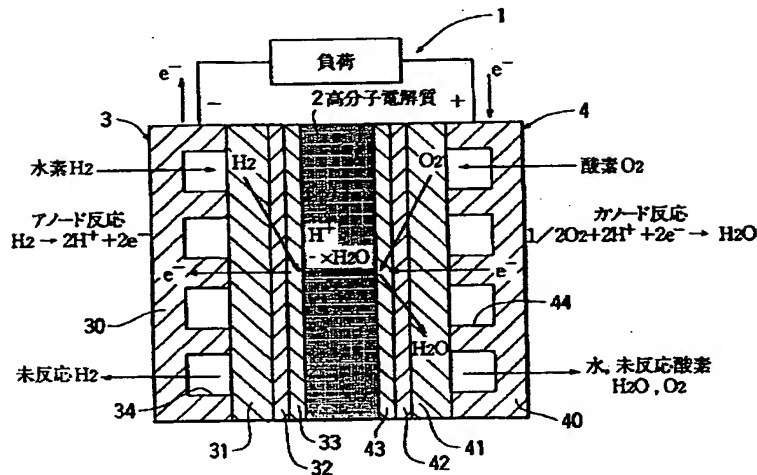
【図4】イオン伝導体を構成するPTFEの構造の一例を示す図、

【図5】燃料電池の特性を示すための電圧と電流密度との関係を示すグラフである。

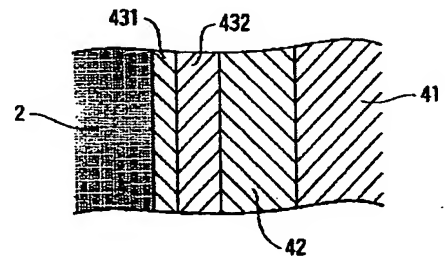
#### 【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 固体高分子電解質膜
- 3 アノード電極
- 4 カソード電極
- 43、43 触媒層

【図1】



【図2】





	第1触媒層	第2触媒層
Pt/C (%)	40	20
Pt (mg/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2
C (mg/cm <sup>2</sup> )	0.3	0.8
PTFE (mg/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.5
Nafion (mg/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.4
厚み (μm)	10	20

$$\left[ \text{CF}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} - (\text{CF}_2\text{CFO})_m - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_3^- \text{H}^+ \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}}{\text{CF}} \right] - (\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_x -$$

$m=0 \text{ または } 3$   
 $n=2 \sim 5$   
 $x=1.5 \sim 14$

Figure 1 is a graph showing the polarization curves for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> at 3/3atm. The y-axis represents Voltage (V) from 0 to 1, and the x-axis represents Current Density (A/cm<sup>2</sup>) from 0 to 2. Two curves are plotted: '実施例' (Example) and '比較例' (Comparative Example). The '実施例' curve is consistently higher than the '比較例' curve, indicating better performance.

THIS PAGE IS BLANK (10/20/20)

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

JP 09-265992

JPO WEB SITE

TRANSLATION

## DETAILED DESCRIPTION

OF JP-09-265992

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the structure of the electrode of an electrolyte membrane type fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell tends to use the power based on the oxidation-reduction reaction through an electrolyte for various uses, and it is constituted so that power can be collected while it allots an electrode to electrolytic both sides for this reason and supplies reactant gas. The solid-state macromolecule type fuel cell is known as one gestalt of a fuel cell. The gas-passageway slot for supplying the power generation element, i.e., solid-state macromolecule, -electrode zygote and reactant gas which are constituted by generally putting the solid-state macromolecule of hydrogen ion conductivity by the carbon electrode which supported the platinum catalyst is prepared, and a solid-state macromolecule type fuel cell has the structure which carried out the laminating of the gas separation member which supports a power generation element from both sides. And fuel gas is supplied to one electrode, oxidizer gas is supplied to the electrode of another side, and electrical energy is extracted by transforming the chemical energy of fuel gas and oxygen into direct electrical energy. In a solid-state macromolecule type fuel cell, if the electrochemical reaction by hydrogen and oxygen arises, while current will occur in inter-electrode, water generates to a cathode side. And in the solid-state macromolecule type fuel cell, since operating temperature is low temperature comparatively with about 80 degrees C as compared with other fuel cells, it is suitable for the portability type power supply, especially the power source for electric vehicles.

[0003] However, when using as an object for automobiles, it is necessary to secure the hydrogen gas which is fuel by automobile by the portability type tank or the portability type reformer. On the other hand, as oxidizer gas, air is used from the reason of lightweight-izing of a system, a cost side, etc. In this case, since oxygen tension falls with 5 by about 1/as compared with pure oxygen, the problem of an oxygen reduction reaction rate and mass transfer arises in the reaction of a fuel cell. The method of compressing air and generally, supplying to a fuel cell is taken to this problem. However, in order to consume the energy for driving air-compression equipment in this case, you should notice the energy efficiency of the part and the whole fuel cell about falling. Various technique is proposed in order that hypoxia part pressing down may also attain high energy efficiency in view of such a situation. For example, raising catalytic activity, increasing catalyst matter density, increasing catalyst support carbon, etc. are proposed by making the catalyst matter (a platinum catalyst usually having activity in the state of about 80-degree C low temperature) atomize. By raising catalytic activity, an oxygen reduction reaction rate can be improved, therefore the performance of a fuel cell can be improved.

[0004] However, raising catalytic activity by the above methods has the problem of bringing a result which increases move resistance of the matter, although it contributes to raising an oxygen reduction reaction rate. Moreover, it is desirable from a cost-viewpoint that a performance improvement of a fuel cell can be aimed at, stopping the amount used, since the platinum system catalyst which has catalytic activity in a low-temperature state comparatively as another problem is expensive. The technology it was made to raise the performance of a fuel cell is indicated by removing efficiently the generation water generated in a cathode electrode side by JP, 7-134993, A. The fuel cell indicated by the above-mentioned official report is equipped with the fuel electrode and air pole which have been arranged on both sides of the electrolyte film which consists of a solid-state macromolecule, and this electrolyte film. And the above-mentioned fuel electrode and the air pole have the catalyst bed which interviewed the electrolyte film surface and has been arranged, and the gaseous diffusion layer arranged at the opposite side, and a hydrophobic inclination is prepared in the gaseous diffusion layer of an air pole so that a hydrophobic property may become high in a catalyst bed side, and the hydrophobic inclination is prepared in the gaseous diffusion layer of a fuel electrode so that a hydrophobic property may become low in a catalyst bed side. This indicated fuel cell is indicated for the gaseous diffusion alienation by the flooding of the water in a catalyst bed to stop being able to happen easily, and to be able to improve a cell performance by the air pole side, while being able to fill up the water which moves to the hydrogen ion

M.C 11/30/03

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of a fuel-electrode side electrolyte by the fuel-electrode side by the above-mentioned composition, and decreases in number and being able to suppress decline in an electrolytic water content.

[0005]

[Problem(s) to be Solved] The fuel cell indicated by above-mentioned JP,7-134993,A tends to offer the structure which controls effectively supply and exclusion of the moisture by the side of the anode of an electrode, or a cathode, and, so to speak, tends to improve a cell performance from the field of mass transfer. with this composition, it is not what took into consideration synthetically the factor of both problems of catalytic activity which what can do so an effect fixed in 1st page described above, and mass transfer, and has fixed limitation nature in a cell performance improvement effect -- it is a thing this invention was constituted in view of the above situations, by different technique from the well-known thing indicated by above-mentioned JP,7-34993,A etc., can improve a performance and aims at moreover offering the electrode structure of the advantageous fuel cell also in cost.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is constituted as follows. That is, this invention is the electrode structure of a fuel cell where density of the catalyst matter in the aforementioned catalyst electrode is characterized by having the maximal value [ near the interface with the above-mentioned electrolyte film ], in the electrode structure of the fuel cell equipped with the catalyst electrode which has an electrolyte film and is arranged at the both sides of this electrolyte film. The aforementioned catalyst electrode carries out the laminating of two or more catalyst electrode layers from which the density of the catalyst matter differs, and consists of desirable modes. In this case, it is formed so that the catalyst electrode layer which is separated from an interface with an electrolyte film may become thick more preferably. Moreover, it is desirable to have the maximal value for the density of the ion conductor in the 3 \*\*\*\* reaction field which consists of the ion conductor, the catalyst matter, and reactant gas of a catalyst electrode [ near the interface with an electrolysis room film ]. The aforementioned catalyst matter is platinum or a platinum alloy, and, as for the density of this catalyst matter, it is desirable that it is 10 - 60% of the weight of a range to a catalyst support. If the content of the catalyst matter is too low and desired catalytic activity will be obtained, it will become difficult [ \*\* ], and the activity which balanced the amount of platinum when there were too many weight ratios is not obtained, but it becomes disadvantageous in cost. In experience of artificers, when the content of the catalyst matter exceeds about 60 % of the weight to a support, a good catalyst distribution state cannot be acquired and the improvement in a performance cannot be expected. Moreover, as for the aforementioned electrolyte film, it is desirable that it is a solid-state polyelectrolyte film.

[0007]

[Embodiments of the Invention] The electrode reaction of a fuel cell is produced inside the catalyst bed of the both sides of an electrolyte film, and the energy which can be taken out from a fuel cell increases, so that the reaction is active. That is, the performance of a fuel cell improves. However, reaction activity falls as the current produced according to the above-mentioned electrode reaction is not uniform in the thickness direction of a catalyst bed, the position near the interface of an electrolyte film is more active and it separates from an interface. this invention is made paying attention to the actual condition of the electrode reaction phenomenon in such a fuel cell, and it is constituted so that a more active reaction may be urged in the catalyst bed field near [ which electrode reaction produces most actively ] the electrolyte film interface. That is, [ near the electrolyte film of a catalyst bed ], mass transfer resistance in a catalyst bed is lessened as much as possible by reducing the density of both matter as the high reaction activity in this field is maintained and it separates from an electrolyte film interface by raising ion-conductor density corresponding to this, while raising catalyst matter density, in order to make the environment where electrode reaction is promoted. That is, mass transfer resistance can be reduced by decreasing catalyst matter density and ion-conductor density as it separates from an electrolyte film. Furthermore, in another viewpoint, the diffusibility of the moisture generated according to the electrode reaction by the side of a cathode can be raised by reduction of ion-conductor density.

[0008] (The proton, i.e.,  $H^+$ , which has moved through an electrolyte film from the anode side by the above-mentioned composition of this invention The combination by the side of a cathode with the electron which is collected in an anode electrode, does external work, and is supplied to a cathode electrode via an external circuit can be made to perform most efficiently.) That is, while a oxidation reduction reaction rate is highly maintainable with this invention, the mass transfer resistance which leads the catalyst bed arranged at the electrolyte film of a fuel cell and its both sides and a diffusion layer can be stopped low as much as possible. Typically, the catalyst matter is platinum or a platinum alloy (Pt/Cr, Pt/Co, Pt/Rh, Pt/nickel), and the thing which made the above-mentioned catalyst matter support by making into a support the carbon black which has conductivity and a corrosion resistance by salt reduction etc. is used for it. Catalyst matter density is adjusted by changing the weight ratio of the catalyst matter and a support. Moreover, the fluororesin which has a sulfonic group as the above-mentioned ion conductor is raised.

[0009]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(Solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote concerning the example of this invention)

The outline of the cross section of the fuel cell which consists of a single solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote concerning one example of this invention is shown in the whole structural drawing 1. The fuel cell 1 of this example has basic structure equipped with the oxidization electrode 3, i.e., an anode electrode, by which the solid-state polyelectrolyte film 2 is supplied to the hydrogen as fuel in preparation for a center at the side of one of these, and the reduction pole 4, i.e., a cathode electrode, where the air as a source of oxygen for a reduction reaction is supplied to an another side side. The anode electrode 3 is constituted by carrying out the laminating of the catalyst bed 33 to diffusion layer 32 pan, and joining to it to the inside, at the carbon cross 31 and its inside. And the fluting gas division plate 30 which has the current collection function of the power which gas separated and generated is formed in the outside of the anode electrode 3. And an anode electrode side zygote consists of an anode electrode 3 and a fluting gas division plate 30.

[0010] For the fluting gas division plate 30, the hydrogen gas which is fuel gas about the interior is proton  $H^+$ . It has the slot for forming the anode gas path 34 which circulates supplying an electrolyte film side. The field contact section with the diffusion layer 32 of the carbon cross 31 constitutes the current collection section which collects the electron generated from a hydrogen-content child. The cathode electrode side also has same composition and it has the laminating junction structure of the carbon cross 41, a diffusion layer 42, and a catalyst bed 43. And the outside of the carbon cross 41 is equipped with the fluting gas division plate 40, and it has the role which dissociates so that gas may not carry out the short pass of the slot prolonged a carbon cross front face being crooked again so that oxygen gas leaks and may not come out outside. And the fluting gas division plate 40 is proton  $H^+$  from an electrolyte film side. It has the slot which has a depth of about about 1mm which forms the cathode gas passageway 44 which circulates the oxygen which contacts and generates water. And a cathode lateral-electrode zygote consists of a cathode electrode 4 and a fluting gas division plate 40.

[0011] (The proton, i.e.,  $H^+$ , which has moved through the electrolyte film 2 from the anode side as the above-mentioned composition shows to drawing 1 notionally It is combined by the cathode electrode side with the electron which is collected in the anode electrode 3, does external work, and is supplied to the cathode electrode 4 via an external circuit.) That is, it is proton  $H^+$  by depriving a hydrogen-content child of an electron in an anode electrode side. Proton  $H^+$  which was generated and was conducted through the electrolyte film 2 in the cathode electrode side. The electron from the external circuit which has an external load, and the oxygen-content child supplied from a cathode gas passageway react, and a moisture child generates. The detail in the laminating state of resulting in each electrodes 3 and 4 is shown in drawing 2 from the middle electrolyte film 2 of the cathode electrode 4, and two-layer [ of the 1st catalyst bed 431 and the 2nd catalyst bed 432 ] is prepared for the catalyst bed in the outside of the electrolyte film 2 in the state of contiguity junction. And a diffusion layer 42 is formed in the outside, the carbon cross 41 is further joined by the outside, and an electrode is constituted. In addition, the fluting gas division plate 40 is joined as mentioned above by the outside, and the whole zygote is constituted.

In a solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote, the carbon cross carbon crosses 31 and 41 are portions which accomplish the substratum of the electrode section of the fluting gas division plates 30 and 40 arranged immediately inside, and have a role of a current collection member which bears the electron transfer fundamentally built over the above-mentioned anode electrode reaction and cathode electrode reaction. furthermore, the mass transfer in each electrodes 3 and 4 especially anode gas, and cathode gas being effectively supplied now to the 3 \*\*\*\* reaction field which consists of an ion conductor, catalyst matter, and reactant gas, and the thing for which the moisture generated in the cathode electrode 4 can be effectively discharged now are desirable

[0012] In this example, the anode side carbon cross 31 and the cathode side carbon cross 41 use the carbon cross constituted by each weaving a carbon fiber. tradename of the product [ cross / carbon / which is used as an electrode in this example ] made from U.S. E-TEK: "A" Cloth it is -- 116 g/m<sup>2</sup> and thickness of a weight are 0.35mm In constituting the electrode of this example, with the fluororesin (polytetrafluoroethylene (it is called Following PTFE)) distribution solution (PTFE with a particle size of about about 0.2 micrometers is carrying out stable distribution with the surfactant of 54 - 55 \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* and the specified quantity (provided as tradename TEFLON FEP120-J from Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Inc.)), surface treatment of a carbon cross was performed and water repellence was given. The water-repellent treatment of this carbon cross wiped off the excessive solution through the filter paper, after dipping the above-mentioned carbon cross for 5 minutes into the solution which diluted the solution which distributed PTFE with the surfactant at 49wt percent, and it made PTFE sinter at the temperature of 340 degrees C in the electric furnace of nitrogen-gas-atmosphere mind after that for 1 hour.

A diffusion layer diffusion layer is established so that it may contact with a catalyst bed inside a carbon cross, and it must demonstrate a current collection function effectively as a medium which intervenes between a catalyst bed and an electrode while it needs to function as mass transfer from a catalyst bed being performed effectively as opposed to a catalyst bed like an electrode.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0013] The diffusion layer consists of, for example, as a sintered compact of carbon black and PTFE. Both weight ratio is 6:4 and the densities per the unit area are 2.4mg and 1.6mg, respectively. In addition, as carbon black, it is Cabot Corporation. Brand-name Vulcan XC-72 (surface area of 250m<sup>2</sup> / g) by which shell offer is made was used. 389mg of PTFE distribution solutions of manufacture carbon black 315mg of a diffusion layer and the above-mentioned marketing was mixed with 40ml pure water and the 40ml isopropanol, and it was made to distribute using an ultrasonic washer. It sprayed using a spray on the carbon cross which gave this distributed manufacture liquid a water-repellent finish as the above-mentioned electrode, and making it dry using a dryer. The rate at which the above-mentioned distributed solution adheres on a carbon cross is 5 - 30%. The carbon cross which formed the diffusion layer with about 50kg roller was compressed into the thickness of about 0.2-0.5mm after spray completion. Next, the diffusion layer was formed on the carbon cross by making PTFE sinter at about 300 degrees C - 350 degrees C in the electric furnace of the above-mentioned nitrogen-gas-atmosphere mind for about 1 hour.

[0014] In the example of a catalyst bed (cathode electrode side) book, the catalyst bed by the side of a cathode electrode consists of two-layer, the 1st catalyst bed by the side of an electrolyte film is about 10 micrometers in this example, and the thickness of 20 micrometers of \*\* is made to the 2nd catalyst bed by the side of the diffusion layer which adjoins the outside. As a catalyst, the thing which made the above-mentioned carbon black (Vulcan XC-72) support platinum was used. However, the 1st catalyst bed of the density of the platinum which is a catalyst metal is higher, in platinum / carbon ratio, the 1st catalyst bed is 40% Pt/C (percentage by weight), and the 2nd catalyst bed is 20% Pt/C (percentage by weight). In addition, the mean particle diameter of platinum is about 2.5nm. Composition of each catalyst bed is as being shown in drawing 3. In addition, it is Aciplex-S (1004) which Nafion is the tradename polymer content liquid of the electrolyte film offered from Du Pont in drawing 3, and shows the structure of the polymer to drawing 4. It is the same. This polymer content liquid Nafion distributes the polymer of the specified quantity in the solution which carried out equivalent mixture of water and the ethanol. The thing of 5wt percent is being used for the concentration of polymer in this example. Manufacture of the catalyst bed by the side of a cathode electrode is explained. The distributed solution containing the raw material of the specified quantity is first prepared in forming a catalyst bed. the 2nd catalyst bed 432 -- a weight ratio -- the carbon black which supported 20% of platinum -- 160mg and a weight ratio -- 158mg was prepared for 55% of PTFE distribution solution (TEFLON FEP120-J), this was mixed with 40ml [ of pure water ], and isopropanol 40ml, and it was made to distribute using an ultrasonic washer. About the 1st catalyst bed 431, 40mg and 29mg (TEFLON FEP120-J) of PTFE distribution solutions are mixed for the carbon black which supported 40% of platinum, and a distributed solution is prepared. PTFE with a particle size of about about 0.2 micrometers is carrying out stable distribution with the surfactant of 54 - 55 \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* and the specified quantity into the above-mentioned PTFE distribution solution.

[0015] Next, the distributed solution for the 2nd catalyst bed was first sprayed on the field of the diffusion layer of the half-finished products which formed the above-mentioned diffusion layer using the spray among two kinds of distributed solutions for catalyst beds prepared above, and the 2nd catalyst bed 432 was formed. And sintering processing of PTFE was performed over about 1 hour like the case of the above-mentioned diffusion layer formation near the glass transition temperature of PTFE (about 300-350 degrees C) in the electric furnace of nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, in the same way, the spray was used and sprayed on the front face of the 2nd catalyst bed 431 which formed a little high distributed solution for the 1st catalyst bed of platinum density above, and the distributed solution for background catalyst beds was applied. Next, sintering processing was performed in the same way as the same diffusion layer and the 2nd catalyst bed, and the 1st catalyst bed 431 was formed on the 2nd catalyst bed 432. the [ next, / on the carbon cross 41 formed as mentioned above, the diffusion layer 42 on this carbon cross 41, and a diffusion layer / 2nd ] -- the above-mentioned polyelectrolyte solution Nafion is applied from the front face of the 1st catalyst bed 431 of the solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote half-finished products which consist of 1 each catalyst beds 432 and 431. In this example, Nafion was flooded with the suitable brush, Nafion was included, and it applied to the front face of the 1st catalyst bed 431. Coverages were about 0.6 mg/cm<sup>2</sup>.

(Anode electrode side) The catalyst bed by the side of the anode electrode of this example consists of monolayers which made catalyst density uniform. And it is what supported platinum to the above-mentioned carbon black (Vulcan XC-72) (20%Pt/C, average platinum particle size of 2.5nm) 0.4 mg/cm<sup>2</sup>. In the same way as the technique of forming the catalyst bed by the side of the above-mentioned cathode for a catalyst bed so that it may become, it formed by performing spraying on the diffusion layer front face of dispersion liquid, and sintering processing of subsequent PTFE. In this case, the amount of carbon black is a catalyst bed, and diffusion layer bubble \*\*\*\* about 4.0 mg/cm<sup>2</sup>. It prepared so that it might become a grade. And it could be about about 0.35mm as the whole anode lateral-electrode zygote except the fluting gas division plate 30.

[0016] Electrolyte film solid-state polyelectrolyte films are imperforation polymeric materials, and can consist of fluororesins (polytetrafluoroethylene (it is called Following PTFE)). tradename with which the electrolyte film of this example is offered from Asahi Chemical Industry Co., Ltd.: Aciplex-S (1004) it is. The thickness is an about two to 6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

mil (about 50-150 micrometers) grade. This chemical structure is as being shown in drawing 4. According to fundamental operation in a solid-state macromolecule type fuel cell, as described above, the reaction by which an electron is taken from the hydrogen which is fuel gas arises in an anode electrode, and an electron and a hydrogen ion (proton  $H^+$ ) occur by this, an electron passes along a load, and on the other hand, proton  $H^+$  conducts the inside of an electrolyte film, and reaches a cathode electrode. It sets to a cathode electrode and is proton  $H^+$ . Reaction water is generated when oxygen reacts. That is, an electrolyte film is proton  $H^+$  so that clearly from the above-mentioned basic operation. While playing the role conducted to a cathode side, unreacted hydrogen gas has the role which prevents advancing into a cathode side in the state of a molecule. In addition, proton  $H^+$  Since it moves with a moisture child in moving toward a cathode side in the inside of an electrolyte film, the electrolyte film must also have the moisture child possession function which holds the moisture child for it. Moreover, by the electrolyte film which has an ion-conductor machine (this example sulfonic group), about 500 to 1500 (g/eq) thing is desirable, the ratio, i.e., the sulfonic group equivalent, of a weight of a sulfonic group per unit weight. An electrolyte film is (1) proton  $H^+$ . Arbitrary things can be used if this condition that needs to have a separation function for isolating the hydrogen gas of a conduction function and (2) anode gas paths and the oxygen gas (air) of a cathode gas passageway and a (3) predetermined water retention function is fulfilled. A cathode side catalyst bed is formed in an anode side catalyst bed and cathode side at the anode side of an electrolyte film.

[0017] As it was the formation above of an electrode zygote, after constituting an anode lateral-electrode zygote and a cathode lateral-electrode zygote, the cathode lateral-electrode zygote and the anode lateral-electrode zygote were opposed with the posture in which a catalyst bed side meets, respectively, and it joined on both sides of the solid-state polyelectrolyte film between them. And it fixes using a press fixture and they are about 25 kgf/cm<sup>2</sup> per unit area of an electrode zygote at the temperature of about 155 degrees C. The solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote was manufactured by carrying out a hotpress by the pressure.

[0018] (Solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote concerning the example of comparison) The composition of the example of comparison constituted the cathode lateral electrode as well as an anode lateral electrode from the single catalyst bed. In order to form a catalyst bed, the distributed solution was prepared like the example. In this case, platinum support carbon black (Vulcan XC-72) prepared dispersion liquid for 20% of platinum weight ratio Pt/C like the above using 160mg and the 158 mg PTFE distribution solution (FEP120-J), and formed the catalyst bed by spraying by the spray. In addition, the deposit efficiency of the dispersion liquid by spraying is 15 - 20% of the amount of spraying. Sintering processing was performed similarly after that. Other composition is the same as an example. Thus, it experimented in power generation by the fuel cell which consists of a solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote concerning the example and the example of comparison which were formed. The result is shown in drawing 5. In the fuel cell concerning the example of this invention, it is related with a generated voltage as compared with the thing concerning the example of comparison so that clearly from the result shown in drawing 5, and it is 500 mA/cm<sup>2</sup>. It set and the bird clapper made about about 25mV clear highly. This means that the generating efficiency of a fuel cell improves from about 60% to 62%. According to this experimental result in the fuel cell composition which consists of a single solid-state polyelectrolyte membrane-electrode zygote, in the fuel cell which consists of many laminated structures, the improvement in a generating efficiency will become remarkable.

[0019] In addition, although two-layer [ from which catalyst density differs ] constituted the catalyst bed by the side of a cathode electrode from this example, the laminating of the layer from which further much density differs can be carried out, and it can also be constituted. In this case, a laminating is carried out so that the catalyst density by the side of an electrolyte film may become high. Moreover, it is not necessary to necessarily carry out an anode electrode in this way, and although formed by the catalyst bed which has single uniform catalyst density, it can carry out the laminating of the layer from which two or more catalyst densities differ like a cathode electrode, and can also constitute it from this example. Furthermore, although the catalyst bed was constituted from this example by carrying out the laminating of the layer from which catalyst density differs, respectively, you may be a single layer as long as it is the composition that a catalyst density gradient decreases toward a diffusion layer side from an electrolyte film side. Furthermore, in manufacture of a catalyst bed, if it is the technique from which the above catalyst inclination is acquired, in order not to be based on a spray and a brush application but to form an about 10-100-micrometer thin film, well-known arbitrary meanses can be used.

[0020]

[Effect of the Invention] As described above, in this invention, improvement in a generating efficiency can be aimed at in a solid-state polyelectrolyte film fuel cell, without moreover increasing a manufacturing cost with easy composition.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**